

ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITOR

Patent number: JP8321442
Publication date: 1996-12-03
Inventor: NITTA YUKIHIRO; SHIONO KAZUJI
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;; SANYO CHEMICAL IND LTD
Classification:
- International: H01G9/10; H01G9/035
- European:
Application number: JP19950127843 19950526
Priority number(s): JP19950127843 19950526

Abstract of JP8321442

PURPOSE: To provide a highly reliable aluminum electrolytic capacitor which can prevent electrolytic solution from leaking to an outside by reducing influence of electrolysis reaction of electrolytic solution during reverse voltage application and improving stability of a sealing part at a high temperature. **CONSTITUTION:** The title device is provided with a capacitor element which is formed by winding an anode foil and a cathode foil together with a separator and infiltrating driving electrolytic solution therein, a bottomed tubular metallic case for containing the capacitor element and a sealing body for sealing an opening part of the metallic case. As for driving electrolytic solution, electrolytic solution which is formed by dissolving quaternary salt of compound with alkyl displacement amidine group of phthalic acid and/or maleic acid to organic solvent containing γ -butyrolactone is used, and as for a sealing body, an elastic body which is formed by adding peroxide as a curing agent to butyl rubber polymer comprised of copolymer of isobutylene, isoprene and divinylbenzene is used.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-321442

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 3 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/10			H 0 1 G 9/10	E
9/035			9/02	3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-127843	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成 7 年 (1995) 5 月 26 日	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の 1
		(72) 発明者	新田 幸弘 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	植野 和司 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 アルミ電解コンデンサ

(57) 【要約】

【目的】 逆電圧印加時における電解液の電気分解反応の影響を軽減し、封止部の高温での安定性を高めることにより、電解液の外部への漏液を防止することができる信頼性の高いアルミ電解コンデンサを提供することを目的とする。

【構成】 陽極箔および陰極箔をセパレータと共に巻回し、かつ駆動用電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収容する有底筒状の金属ケースと、この金属ケースの開口部の封口を行う封口体とを備え、前記駆動用電解液としてγ-ブチロラクトンを含む有機溶媒にフタル酸および/またはマレイン酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を電解質として溶解してなる電解液を用い、かつ前記封口体としてイソブチレンとイソブレンおよびジビニルベンゼンの共重合体からなるブチルゴムポリマーに、加硫剤として過酸化物を添加してなる弾性体を用いたものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極箔および陰極箔をセバレータと共に巻回し、かつ駆動用電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収容する有底筒状の金属ケースと、この金属ケースの開口部の封口を行う封口体とを備え、前記駆動用電解液としてγ-ブチロラクトンを含む有機溶媒にフタル酸および/またはマレイン酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を電解質として溶解してなる電解液を用い、かつ前記封口体としてイソブチレンとイソブレンおよびジビニルベンゼンの共重合体からなるブチルゴムポリマーに、加硫剤として過酸化物を添加してなる弾性体を用いたアルミ電解コンデンサ。

【請求項2】 アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が、炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基で4級化されたイミダゾリン化合物、イミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式ピリミジン化合物から選ばれる1種以上である請求項1記載のアルミ電解コンデンサ。

【請求項3】 アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が、1-メチル-1, 8-ジアザビシクロ

【5, 4, 0】ウンデセン-7, 1-メチル-1, 5-ジアザビシクロ【4, 3, 0】ノネン-5, 1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム, 1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム, 1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウム, 1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム, 1, 3-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム, 1, 3-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリニウム, 1, 3-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム, 1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 8-テトラヒドロピリミジウム, 1, 3-ジメチルイミダゾリニウム, 1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリニウムから選ばれる1種以上である請求項1または2記載のアルミ電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は各種電子機器に利用されるアルミ電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のアルミ電解コンデンサにおける駆動用電解液としては、γ-ブチロラクトンやN, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒に有機酸や無機酸またはそれらの塩を電解質として溶解させたものが用いられており、マレイン酸またはシトラコン酸の第4級アンモニウム塩を電解質とした電解液（特公平3-6646号）、芳香族カルボン酸の第4級アンモニウム塩を電解質とした電解液（特公平3-8092号）等が知られている。

【0003】 また封口体としては、硫黄加硫したエチレンプロピレン共重合体やブチルゴムが知られており、熱的な安定性に優れる封口材としては過酸化物加硫された

(2)

特開平8-321442

2

ブチルゴム（特開昭62-276819号）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述した従来のアルミ電解コンデンサでは、コンデンサ素子に過大な逆電圧が印加された場合に、第4級アンモニウム塩の電気分解により発生する過剰の水酸化物イオンの影響により、長時間高温下で使用した場合、コンデンサの内部圧力が上昇し、封口部からの電解液の漏れに至る場合があった。

【0005】 本発明は上記従来の問題点を解決するもので、逆電圧印加時における電解液の電気分解反応の影響を軽減し、封止部の高温での安定性を高めることにより、電解液の外部への漏れを防止することができる信頼性の高いアルミ電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明のアルミ電解コンデンサは、陽極箔および陰極箔をセバレータと共に巻回し、かつ駆動用電解液を含浸させてなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収容する有底筒状の金属ケースと、この金属ケースの開口部の封口を行う封口体とを備え、前記駆動用電解液としてγ-ブチロラクトンを含む有機溶媒にフタル酸および/またはマレイン酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を電解質として溶解してなる電解液を用い、かつ前記封口体としてイソブチレンとイソブレンおよびジビニルベンゼンの共重合体からなるブチルゴムポリマーに、加硫剤として過酸化物を添加してなる弾性体を用いたものである。

【0007】

【作用】 上記手段によれば、(1) 駆動用電解液としてγ-ブチロラクトンを含む有機溶媒にフタル酸および/またはマレイン酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を電解質として溶解してなる電解液を用いているため、電解液中での電気分解反応により水酸化物イオンが生じた場合にも、水酸化物イオンとN-C-Nのアミジン基との反応、分解開環により速やかに電解生成物が消失することになり、これにより、テトラアルキルアンモニウム塩を電解質として用いた場合と比較して、過大な逆電圧印加時等に生じ易い電気分解反応の影響を軽減することができるため、コンデンサの封口性能を高めることができる。(2) 封口体に用いる過酸化物加硫ブチルゴムは熱的な安定性に優れているため、硫黄加硫処理したブチルゴムなどと比較して、アルミ電解コンデンサを高温下で長時間使用した場合にも封止力（ゴム弾性）の低下が少なく、長期にわたって安定な封止性能を得ることができ、これにより、内圧上昇時に生じ易い封口部からの電解液の漏れを抑制することができる。

【0008】 このように上記(1)および(2)の項目

3

の相乗効果により、コンデンサに逆電圧が印加された際に生じ易い電解液の電気分解反応の影響を少なくすることができると共に、高温下でも安定な封止力を維持することができて電解液の外部への漏液を防止することができる。

【0009】

【実施例】以下、本発明の一実施例について説明する。

【0010】本発明の基本は、陽極箔および陰極箔をセパレータと共に巻回し、かつ駆動用電解液を含浸させるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を収容する有底筒状の金属ケースと、この金属ケースの開口部の封口を行う封口体とを備え、前記駆動用電解液としてアブチロラクトンを含む有機溶媒にフタル酸および/またはマレイン酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を電解質として溶解してなる電解液を用い、かつ前記封口体としてイソブチレンとイソブレンおよびジビニルベンゼンの共重合体からなるブチルゴムポリマーに、加硫剤として過酸化物を添加してなる弾性体を用いたアルミ電解コンデンサである。

【0011】本発明のアルミ電解コンデンサの駆動用電解液に用いられるアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩の例としては、炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基で4級化されたイミダゾリン化合物、イミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式ピリジン化合物が挙げられる。具体的には、電導度が高く、低損失のアルミ電解コンデンサを提供することができる1-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7, 1-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5, 1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジウム、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウムが好ましい。

【0012】本発明のアルミ電解コンデンサにおける駆動用電解液の溶媒としては、電気化学的に安定なアブチロラクトンを主溶媒とすることが望ましい。またこれに加えて、低温特性の改善や、放電電圧の向上を目的にアブチロラクトンと相溶する他の有機溶媒を副溶媒として混合しても良い。

【0013】副溶媒としては、多価アルコール系溶媒；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ポリオキシアルキレンポリオール、ラクトン系溶媒；ア-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、3-メチル-

(3)

特開平8-321442

4

1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、水、アミド系溶媒；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、エーテル系溶媒；メチラール、1, 2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ニトリル系溶媒；アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、フラン系溶媒；2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン、2-イミダゾリジノン系溶媒；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの単独もしくは2種以上の混合溶媒が挙げられる。混合溶媒系の場合、副溶媒の含有量はアブチロラクトン100部に対して40部以下であることが望ましい。副溶媒の含有量が40部を越えると、駆動用電解液の電気化学的安定性が低下するため、逆電圧印加時のコンデンサ内圧上昇も大きくなって、十分な効果が得られない。

【0014】電解質塩としては、電気化学的に安定なフタル酸および/またはマレイン酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の塩を用いることが望ましい。フタル酸、マレイン酸以外の電解質では逆電圧印加時のガス発生量が大きく、そしてこの時のコンデンサ内圧上昇により十分な効果が得られない。

【0015】本発明のアルミ電解コンデンサにおけるコンデンサ素子の含水率は、含浸された電解液の重量に基づいて通常10%未満である。水の含有量が10%以上では電気分解反応が促進されて、コンデンサの内圧が上昇するため十分な効果が得られない。

【0016】本発明のアルミ電解コンデンサの駆動用電解液には必要により、種々の添加剤を混合しても良い。添加剤としては、リン系化合物〔リン酸、リン酸エステルなど〕、ホウ酸系化合物〔ホウ酸、ホウ酸と多糖類（マンニット、ソルビット、など）との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール（エチレングリコール、グリセリン、など）との錯化合物、ニトロ化合物〔p-ニトロ安息香酸、p-ニトロフェノール、など〕が挙げられる。これら添加剤の混合によりアルミ酸化皮膜の修復性を改善できる。その結果、電解液の電気分解反応を抑制でき、封口性能をより高めることができる。

【0017】本発明のアルミ電解コンデンサの端子部棒状体に防食処理を施したものを用品いても良い。棒状体に防食処理を施すことにより、電気分解電流を抑制するため、封口性能をより高めることができる。棒状体への防食処理は、陽極側、陰極側の両端止部に施すことが望ましいが、いずれか一方のみの処理でも良い。また、防食処理の手段としては、水溶液中での陽極酸化処理が簡便であり好ましい。

【0018】封口体としては、イソブチレンとイソブレンおよびジビニルベンゼンの共重合体からなるブチルゴムポリマーに、加硫剤として過酸化物を1~20部添加してなる弾性体が望ましい。過酸化物としては、十分な

(4)

特開平 8-321442

5

6

ゴム弾性が得られ、高温下での封止性能の安定した封口体を提供できるジクミルパーオキシドが望ましい。また、過酸化合物加硫以外の加硫方法では、高温下で長時間放置したときのゴム弾性の低下が著しいため、十分な封止性が得られない。

*

*【0019】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】実施例で使用した駆動用電解液の組成は以下の通りである。

電解液A：γ-ブチロラクトン	100部
フタル酸モノ1-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0]ウンデセン-7	30部
p-ニトロ安息香酸	1部
以上の化合物を混合、溶解したもの。	※10※【0021】
電解液B：γ-ブチロラクトン	100部
フタル酸モノ1-メチル-1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0]ノネン-5	30部
モノブチルリン酸エステル	1部
以上の化合物を混合、溶解したもの。	★ ★【0022】
電解液C：γ-ブチロラクトン	100部
マレイン酸モノ1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム	30部
p-ニトロ安息香酸	1部
以上の化合物を混合、溶解したもの。	☆20☆【0023】
電解液D：γ-ブチロラクトン	100部
フタル酸モノ1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム	30部
p-ニトロ安息香酸	1部
モノブチルリン酸エステル	1部
以上の化合物を混合、溶解したもの。	◆ ◆【0024】
電解液E：γ-ブチロラクトン	90部
エチレングリコール	10部
フタル酸モノ1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウム	30部
p-ニトロ安息香酸	1部
以上の化合物を混合、溶解したもの。	* *【0025】
電解液F：γ-ブチロラクトン	100部
フタル酸モノ1, 3, 4-トリメチル-2-エチル イミダゾリニウム	30部
ホウ酸	1部
マンニット	2部
以上の化合物を混合、溶解したもの。	※ ※【0026】
電解液G：γ-ブチロラクトン	100部
フタル酸モノ1, 3-ジメチル-2-ヘブチル イミダゾリニウム	30部
ホウ酸	1部
グリセリン	2部
以上の化合物を混合、溶解したもの。	★ ★【0027】
電解液H：γ-ブチロラクトン	100部
フタル酸モノ1, 3-ジメチル-(-3'-ヘブチル) イミダゾリニウム	30部
p-ニトロフェノール	1部
以上の化合物を混合、溶解したもの。	☆ ☆【0028】
電解液I：γ-ブチロラクトン	100部

(5)

特開平 8-321442

7

8

フタル酸モノ 1, 2, 3-トリメチル-

1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジウム 30部

p-ニトロ安息香酸 1部

以上の化合物を混合、溶解したもの。 * * [0029]

電解液 J: γ-ブチロラクトン 100部

フタル酸モノ 1, 3-ジメチルイミダゾリウム 30部

p-ニトロ安息香酸 1部

以上の化合物を混合、溶解したもの。 * * [0030]

電解液 K: γ-ブチロラクトン 100部

マレイン酸モノ 1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウム

30部

p-ニトロ安息香酸 1部

以上の化合物を混合、溶解したもの。 * * [0031]

電解液 L: γ-ブチロラクトン 100部

フタル酸モノテトラメチルアンモニウム 30部

p-ニトロ安息香酸 1部

以上の化合物を混合、溶解したもの。

[0032] 実施例で使用したブチルゴム封口体の配合は以下の通りである。

封口体 A: [過酸化合物加硫]

イソプレンとイソブレンおよびジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマー 100部に対して、加硫剤としてジクミルパーオキサイド 5部を添加したもの。

[0033] 封口体 B: [硫黄加硫]

イソプレンとイソブレンの共重合体からなるブチルゴムポリマー 100部に対して、加硫剤として硫黄 2部を添加したもの。

[0034] (実施例 1) 陽極箔と陰極箔との間にマニラ繊維のセパレータを介在させて巻回することにより構成した巻回形のコンデンサ素子に、電解液 A を含浸させ、そしてこのコンデンサ素子を封口体 A と共に有底円筒状のアルミ製の金属ケース内に封入した後、金属ケースの開口部をカーリング処理により封止して、定格電圧 35V-静電容量 2200μF のアルミ電解コンデンサを得た。

[0035] (実施例 2) 電解液として電解液 B を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

(実施例 3) 電解液として電解液 C を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

[0036] (実施例 4) 電解液として電解液 D を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

(実施例 5) 電解液として電解液 E を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

[0037] (実施例 6) 電解液として電解液 F を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

(実施例 7) 電解液として電解液 G を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

[0038] (実施例 8) 電解液として電解液 H を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

(実施例 9) 電解液として電解液 I を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

[0039] (実施例 10) 電解液として電解液 J を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

(実施例 11) 電解液として電解液 K を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

[0040] (比較例 1) 電解液として電解液 L を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

(比較例 2) 封口体として封口体 B を用いた以外は実施例 1 と同様にした。

[0041] 実施例 1 ~ 11 および比較例 1 ~ 2 のアルミ電解コンデンサに逆電圧 -2.0V を印加し、125℃ で 2000 時間の高温負荷試験を行った。その試験結果を (表 1)、(表 2) に示した。なお、試験数は各実施例および比較例とも 20 個ずつである。

[0042]

[表 1]

(6)

特開平8-321442

9

10

	高温負荷試験（-2.0V）時の封口面の様子			
	250h	500h	1000h	2000h
実施例1	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例2	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例3	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例4	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例5	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例6	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例7	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例8	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例9	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例10	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし
実施例11	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし	全数異常なし

【0043】

* * 【表2】

	高温負荷試験（-2.0V）時の封口面の様子			
	250h	500h	1000h	2000h
比較例1	全数異常なし	液漏れ2個	液漏れ6個	液漏れ7個
比較例2	全数異常なし	全数異常なし	液にじみ1個	液にじみ2個

【0044】この（表1）、（表2）から明らかなように、本発明の実施例1～11の構成によるアルミ電解コンデンサは、比較例1～2のアルミ電解コンデンサと比較して、過大な逆電圧印加時の漏液の抑制に対して有効なものである。すなわち、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を電解質として用いた電解液と、ブチルゴムポリマーに、加硫剤として過酸化物を添加してなる封口体との組み合わせにより、過大な逆電圧印加時にも信頼性の高いアルミ電解コンデンサを得ることができた。

【0045】

【発明の効果】以上のように本発明のアルミ電解コンデンサは、（1）駆動用電解液としてγ-ブチロラクトンを含む有機溶媒にフタル酸および／またはマレイン酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を電解質として溶解してなる電解液を用いているため、電解液中での電気分解反応により水酸化物イオンが生じた場合にも、水酸化物イオンとN-C-Nのアミジン基との反応、分解開環により速やかに電解生成物が消失することになり、これにより、テトラアルキルアンモニウム塩を

(7)

特開平8-321442

11

電解質として用いた場合と比較して、過大な逆電圧印加時等に生じ易い電気分解反応の影響を軽減することができるため、コンデンサの封口性能を高めることができる。(2) 封口体に用いる過酸化物加硫ブチルゴムは熱的な安定性に優れているため、硫黄加硫処理したブチルゴムなどと比較して、アルミ電解コンデンサを高温下で長時間使用した場合にも封止力(ゴム弾性)の低下が少なく、長期にわたって安定な封止性能を得ることがで

12

き、これにより、内圧上昇時に生じ易い封口部からの電解液の漏液を抑制することができる。

【0046】このように上記(1)および(2)の項目の相乗効果により、コンデンサに逆電圧が印加された際に生じ易い電解液の電気分解反応の影響を少なくすることができると共に、高温下でも安定な封止力を維持することができて電解液の外部への漏液を防止することができるものである。